

# Oxidação de ciclo-hexano utilizando Mn-porfirinas hidrossolúveis derivadas da meso-tetraquis(3-piridil)porfirina como catalisadores e PhIO ou PhI(OAc)<sub>2</sub> como doadores de oxigênio

Gilson de Freitas Silva (PG)\*, Dayse Carvalho da Silva (IC), Adriano Silva Guimarães (IC), Maria Eliza Moreira Dai de Carvalho (PQ), Ynara Marina Idemori (PQ).

Universidade Federal de Minas Gerais  
gilsonufmg@ufmg.br

Palavras Chave: Mn-porfirina hidrossolúvel, oxidação de ciclo-hexano, iodobenzeno diacetato

## Introdução

Porfirinas são moléculas versáteis cujas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas por modificações nas posições *meso*-arilas e/ou β-pirrólicas. Desta forma, as propriedades das porfirinas hidrossolúveis (que possuem substituintes iônicos nas posições *meso*-arilas) têm sido sistematicamente estudadas devido à sua importância em sistemas biológicos [1,2]. Além disso, esses compostos podem ser utilizados em sistemas catalíticos contendo solventes mais polares, que facilitam a solubilização dos doadores de oxigênio. Neste trabalho, utilizamos a MnT3MPyCl<sub>5</sub> [cloreto de meso-tetraquis(3-metilpiridil)porfirinamanganês(III)] e, MnBr<sub>8</sub>T3MPyCl<sub>4</sub> [cloreto de meso-tetraquis(3-metilpiridil)-β-octabromoporfirinamanganês(II)], catalisadores hidrossolúveis de 2ª e 3ª gerações respectivamente, para oxidação de ciclo-hexano utilizando PhIO e PhI(OAc)<sub>2</sub> como doadores de oxigênio. Foi estudada a influência da per-halogenação na estabilidade desses complexos e no rendimento dos produtos de oxidação.

## Resultados e Discussão

As reações foram realizadas em frascos de vidro de 2 mL, onde pesou-se MnT3MPyCl<sub>5</sub> ou MnBr<sub>8</sub>T3MPyCl<sub>4</sub> (4,0 x 10<sup>-7</sup> mol) e PhIO ou PhI(OAc)<sub>2</sub> (4,0 x 10<sup>-6</sup> mol), obedecendo a relação doador/MnP = 10. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás.

Os dados apresentados na Tabela 1 indicam que o catalisador de 2ª geração (MnT3MPyCl<sub>5</sub>) levou a maiores rendimentos dos produtos, com maior seletividade quando comparado ao catalisador de 3ª geração (MnBr<sub>8</sub>T3MPyCl<sub>4</sub>), para os dois doadores de oxigênio testados. Com relação aos sistemas contendo MnT3MPyCl<sub>5</sub>, pode-se afirmar que o PhI(OAc)<sub>2</sub> pode ser usado em substituição ao PhIO, uma vez que ambos apresentam a mesma seletividade para o álcool, sendo que o PhI(OAc)<sub>2</sub> proporciona um maior rendimento para o álcool. Além disso, nos sistemas contendo a MnT3MPyCl<sub>5</sub>

ocorre completa recuperação do catalisador, enquanto a MnBr<sub>8</sub>T3MPyCl<sub>4</sub> é

completamente destruída. De forma inusitada, verifica-se que o catalisador de 3ª geração leva a rendimentos muito baixos, quando comparado ao de 2ª geração. Isso pode ser justificado pelo elevado potencial necessário à formação da espécie de alta valência, conforme verificamos por meio da voltametria cíclica (Mn(II)/Mn(III), 974 mV e Mn(III)/Mn(IV), 1184 mV) e pela menor estabilidade dos complexos porfirínicos nos quais o manganês encontra-se no estado de oxidação II.

**Tabela 1.** Rendimento dos produtos de hidroxilação do ciclo-hexano por PhIO e PhI(OAc)<sub>2</sub>, catalisada por Mn-porfirinas em presença de oxigênio.

Porfirina	Doador	Rendimento (%)		Sel. (%)
		C-ol	C-ona	
MnT3MPyCl <sub>5</sub>	PhIO	20	6	76
	PhI(OAc) <sub>2</sub>	24	8	75
MnBr <sub>8</sub> T3MPyCl <sub>4</sub>	PhIO	1	3	25
	PhI(OAc) <sub>2</sub>	6	3	67

Condições: Ciclo-hexano:ACN:H<sub>2</sub>O (5:8:2, v/v/v), [MnP] = 5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, [PhI(OAc)<sub>2</sub>] = 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, [PhIO] = 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Agitação por ultra-som; 90 minutos, 25°C. Rendimentos calculados com base no PhIO ou PhI(OAc)<sub>2</sub> de partida. A seletividade foi determinada usando a relação: [C-ol]x100/([C-ol]+[C-ona]).

## Conclusões

No caso do sistema estudado verifica-se que a per-bromação do macrociclo não propicia o aumento da eficiência catalítica. Dessa forma, verifica-se a necessidade de desenvolver outros sistemas nos quais possa ser avaliada a eficiência catalítica do composto de 3ª geração.

## Agradecimentos

PIBIC/CNPq, PROBIC/Fapemig, CNPq e Fapemig.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>1</sup> Bigey, P.; Frau, S.; Loup, C.; Claparols, C.; Bernadou, J.; Meunier, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 679.

<sup>2</sup> Spasojevic, I.; Batinic-Haberle, I.; Rebouças, J. S.; Idemori, Y. M. *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 6831.